

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 57034148 A

(43) Date of publication of application: 24.02.82

(51) Int. Cl

C08L 29/04
C08K 3/38
C08K 5/05

(21) Application number: 55109924

(71) Applicant: KURARAY CO LTD

(22) Date of filing: 08.08.80

(72) Inventor: OOZEKI YUKIO
IGARI KYOICHIRO

(54) ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve drawdown properties and impact resistance of an ethylene-vinyl alcohol copolymer resin, by incorporating an alcohol-containing plasticizer and boric acid or a borate with the copolymer resin.

resistance and resistance to gas permeation are deteriorated. If the amount of boric acid or a borate mixed with the copolymer resin is less than 0.05pts.wt., the EVOH will have poor drawdown properties and if the amount exceeds 3pts.wt., troubles of surface roughening and a nonuniform section of EVOH molding will occur.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

CONSTITUTION: 100pts.wt. Ethylene-vinyl alcohol copolymer resin (EVOH) having an ethylene content of 25W50mol% and a saponification degree of 96% or more is blended with 12W15pts.wt. alcohol-containing plasticizer and 0.05W3pts.wt. boric acid or borate. If the ethylene content of the EVOH to be used is less than 25mol%, the EVOH is hard to mold as the molding temperature is near its decomposition temperature. If the ethylene content exceeds 50mol%, an excellent oil resistance of the EVOH deteriorates and also its softening point is lowered. If the degree of saponification of the EVOH is less than 96%, its oil



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—34148

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 29/04
C 08 K 3/38
5/05

識別記号
CAA
CAA

庁内整理番号
6609—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月24日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物

② 特 願 昭55—109924
② 出 願 昭55(1980)8月8日
⑦ 発明者 大塙幸雄

倉敷市酒津1625

⑦ 発明者 猪狩恭一郎
倉敷市昭和2—2—9
⑦ 出願人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
⑦ 代理人 弁理士 本多堅

明細書

1. 発明の名称

エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

エチレン含有率25～50モル%、ケン化度9.6%以上のエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂100重量部に、アルコール系可塑剤2～15重量部及びホウ酸又はホウ酸塩を0.05～3重量部を含有せしめてなるドローダウン性が少なく、且つ耐衝撃性が優れたエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂(以下EVOHといふ)とアルコール系可塑剤及び、ホウ酸又はホウ酸塩からなるドローダウン性が小さく耐衝撃性の良好な樹脂組成物に関するもの。

EVOHは軟化点が高く耐油性、耐気体透過性、耐有機蒸気透過性の極めて良好な熱可塑性の樹脂

でありこの特徴を生かして種々の分野に利用される。しかしながらこの樹脂は耐衝撃性が悪く硬くて脆い欠点を有し応用面で限定されることがある。この点を改良するためには各種の可塑剤が検討され、それらはたとえば特開昭47-17850(N-N-ジ但級アルキルホルムアミド2～40重量部を配合して成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物)、特開昭47-17851(スルホキシド化合物2～40重量部を配合して成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物)、特開昭51-20946(オルガノシリコン化合物0.01～1.0重量部を混合することを特徴とする製造方法)、特開昭53-37756(3-メチルベンタノン-1,3,5-トリオールおよび/又は2-(2-ヒドロオキシプロピル)プロパン-1,3-ジオールとよりなる成物)、特公昭50-20979(多価アルコールとグリシジルエーテルを等モルの割合で付加せしめて得られる反応生成物2～40重量部配合して成る熱可塑性樹脂組成物)等が知られている。また、樹脂をダイヤより垂直に下方へ押出した時に自重によつてペイ

ブの厚さが薄くなり伸びてしまう現象をドローダウン性といい、EVOHは本質的にこの傾向が大きい欠点を持つている。耐衝撃性を改良するため可塑剤を配合した場合、ドローダウン性はさらに不良となり、可塑剤を配合したEVOHを成形する時、ドローダウン性のため、耐衝撃性は満足しても、形状が不安定となり成形品の不良品率が大きくなる欠点があつた。他の多くの樹脂は、分子量を増加させることによつてドローダウン性を減少させ得るが、EVOHの場合分子量を大きくしてドローダウン性を小さくすることが難しい。

本発明者らはEVOHの耐衝撃性を改良し、且つドローダウン性などの成形性をも満足する組成物を得るべく観察研究を行つた。その結果エチレン含有量25～50モル%、ケン化度9.6%以上のEVOH樹脂に、アルコール系可塑剤とホウ酸又はホウ酸塩とを特定の割合で配合させることに依り耐衝撃性が著しく改善されるのみならず、一般的の可塑剤のみを用いた場合の欠点であるドローダウン性を抑えて成形性をも満足させ得ることを見

-3-

出し、本発明に到達したものである。アルコール系可塑剤はEVOHに対する相溶性が良好で可塑効果が充分であるばかりでなく、ホウ酸又はホウ酸塩との併用に當つて成形のし易さ、目的とする効果を得るために重要である。ホウ酸又はホウ酸塩はポリビニルアルコールのゲル化剤として知られているが、アルコール系可塑剤との特定を併用してEVOHに配合することによつて始めてドローダウン性を低下させ、良好な成形性を保持し、耐衝撃性が十分であり、かつ優れた耐溶剤性、耐油性を備えた樹脂組成物の製造が可能となることが明らかとなつた。

すなわち本発明は、エチレン含有率25～50モル%、ケン化度9.6%以上のEVOH 100重量部に、アルコール系可塑剤2～15重量部及びホウ酸又はホウ酸塩0.05～3重量部を含有せしめてなるドローダウン性が少なく、且つ耐衝撃性が優れたエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂組成物に関するものである。

以下本発明をさらに詳しく説明する。

-4-

本発明に用いる可塑剤としては、EVOHとの相溶性、及び可塑効果等の点からアルコール系可塑剤が適当で、例えば、グリセリン、ジグリセリン、1,2プロパンジオール、1,3プロパンジオール、1,2ブタンジオール、1,3ブタンジオール、2,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、1,5ベンタンジオール、3メチルベンタン1,3,5トリオール、2,5ヘキサンジオール、1,2,6ヘキサントリオール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエテングリコール、2-(2-ヒドロオキシプロピル)プロパン1,3ジオール等を用いることができる。可塑剤の配合率は2～15重量部の間にあることが必要である。2重量部以下では樹脂組成物の耐衝撃性が十分でなく、15重量部以上ではホウ酸又はホウ酸塩配合によるドローダウン性の改良効果が期待できず又15重量部を越えるとEVOHとの良好な相溶状態がくずれてブリードが激しくなり成形物にベトつきが生じるという欠点がでる。アルコール系可塑剤の配合割合は耐衝撃性及びドローダウン性の見地より

-6-

特に4～8重量部が好ましい。さらに、ドローダウン性改良のための配合剤として0.05～3重量部のホウ酸またはホウ酸塩を添加することが必要である。可塑剤を配合させたEVOH樹脂に対し均一なグル化効果を与えるためにはホウ酸又はホウ酸塩が適当であり、ホウ酸塩としては含水四ホウ酸ナトリウム、無水四ホウ酸ナトリウム、その他ナトリウム以外のホウ酸塩が使用しうる。一般にグル化剤として知られている有機過酸化物、多価イソシアネート、多官能性エポキシ化合物、多価カルボン酸等は確かにEVOHに対しグル化効果を与えるが、アルコール系可塑剤が配合されている系に於てドローダウン性をはじめとする成形性と、耐衝撃性とを同時に満足させるための添加物としては十分でなく、均一かつ十分な効果を与える成形性の良好な組成物とするためにはホウ酸又はホウ酸塩の配合率は0.05～3重量部であることが必要である。0.05重量部以下ではドローダウン性が不良であつて本発明の効果が認められず又3重量部以上ではグル化がすすみすぎたり均一

-7-

シ、イソブチルアルデヒド、ベンゼン、トルエン、キシレン、カヘキサン、シクロヘキサン、ガソリン、ケロシン、軽油、重油、石油ベンジン、シンナー、機械油、クリース、シリコンオイル等に対する耐溶剤性、耐油性及び耐燃性通過性にも優れている。従つて該樹脂組成物による成形物は上記溶剤や油類を入れるための中空瓶や耐油性を必要とする自動車等の各種成形部品や耐油性のシート類等に使用しうる。

次に実施例を掲げて本発明を更に具体的に説明するが、これら実施例によつて本発明は何ら限定されるものではない。尚実施例、比較例における試験及び評価方法は次のとおりである。

1. M.I

ASTM-D-1238に従い、メルトイインデクサーを使用して2160gの荷重をかけた時の10分間の樹脂の流量を示す。測定温度は19.0°Cである。

2. アイソツト衝撃強度

ASTM-D-256に従いノッチ付の衝撃強

-9-

な反応が行なわれず成形品の表面荒れ、偏肉等の問題を生じる。このような観点からホウ酸又はホウ酸塩の添加量は0.15～1.0重量部が特に好ましい。

アルコール系可塑剤及びホウ酸又はホウ酸塩のEVOHへの配合は各種の方法をとり得る。押出機を用いてEVOHにアルコール系可塑剤を配合し、該配合ペレットにホウ酸又はホウ酸塩をドライブレンドして再び押出機にかけてペレット化させる方法、アルコール系可塑剤に溶解又は分散させたホウ酸又はホウ酸塩を押出機の中でEVOHペレットに可塑剤と同時に配合して作成する方法、可塑剤を配合したEVOHを粉末化し、水、アルコール等の溶媒に溶解又は分散させたホウ酸又はホウ酸塩を該粉末上にふりまき、脱液乾燥した後押出機にかけてペレット化する方法、等各種の方法がある。

上記の如き配合割合を有する組成物は各種有機溶剤例えばn-ペントン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、四塩化炭素、四塩化エチ

-8-

度を示す。

試料は射出成型により作成し、(厚さ、巾は $\frac{1}{2}$ インチ× $\frac{1}{2}$ インチ)ノットを $\frac{1}{10}$ インチ入れたものを20°C、65%RHで1時間放置した後20°C、65%RHで測定した。

また実施例及び比較例における可塑剤及びホウ酸(含ホウ酸塩)の添加量はEVOH取替に対する比率で示した。

実施例1

エチレン含有率3.0モル%、ケン化度9.9.5モル%、[α]が0.102/°のEVOHペレットを4.0mmの押出機で押出時に際し、ホッパー口からジエチレングリコールを滴下し、ジエチレングリコールの添加量5重量%のペレットを作成した。この可塑剤入りペレットに粉末のホウ酸を0.07重量%、0.5重量%、1.5重量%、2.3重量%を混ぜ、スーパーミキサーでドライブレンドした。この4種類の原料を再び4.0mmの押出機にて混練しペレット化した。このペレットを用いて射出成型を行ない Izod 衝撃試験用サンプルを採取し、衝

-10-

撃強度を測定した。次にこのペレットを用いて40cmの押出機により径20mmのパイプ状で下向きに樹脂を押し出し、パイプの先端から3cm及び10cmの部分の厚みを測定した。結果を表1に示す。

比較例1

実施例1で使用したEVOHを用いて実施例1と同様なテストを行なつた。(可塑剤、ホウ酸含有量0%)結果を表2に示す。

比較例2

実施例1において可塑剤(ジエチレングリコール5重量%)のみが添加されている場合について、実施例1と同様なテストを行なつた。結果を表2に示す。

比較例3

実施例1においてホウ酸(0.07, 0.50, 1.5, 2.3重量%)のみが添加されている場合について、実施例1と同様なテストを行なつた。結果を表2に示す。

-11-

-12-

表 1

例	配合剤 ジエチレン グリコール ホウ酸	MI	Izod衝撃 強度 (ノンチ付)	パイプ厚み		パイプ 表面
				3cm	10cm	
実施例1	重量%	g/10分	kg cm/cm	—	—	—
	5	0.07	2.5	15.3	3.0	2.4 優良
	5	0.50	1.0	18.0	3.0	2.9 *
	5	1.50	0.4	14.1	3.0	2.8 良
	5	2.30	0.2	16.7	3.0	2.6 *

表 2

例	配合剤 ジエチレン グリコール ホウ酸	MI	Izod衝撃 強度 (ノンチ付)	パイプ厚み		パイプ 表面
				3cm	10cm	
比較例1	—	—	1.2	3.0	3.0	1.5 優良
# 2	5	—	3.0	17.0	2.8	0.8 *
# 3	—	0.07	1.0	4.5	3.0	2.6 良
	—	0.50	0.4	3.2	3.0	2.9 可
	—	1.50	0.2	4.8	3.0	2.8 不良
	—	2.30	0.1	5.3	3.0	2.5 *
# 4	20	0.50	11.5	25.0	2.3	0.4 可
# 5	5	3.50	0.1	13.0	3.0	2.5 不良

-13-

-14-

比較例4

実施例1において可塑剤が20重量%及びホウ酸が0.50重量%配合された場合について、実施例1と同様なテストを行なつた。結果を表2に示す。

比較例5

実施例1において可塑剤が5重量%及びホウ酸が3.5重量%配合された場合について、実施例1と同様なテストを行なつた。結果を表2に示す。

以下省略

表1に示すように配合剤が本願範囲の配合割合内にある時には耐衝撃性、ドローダウン性(3cm, 10cmの位置でのパイプの厚さの差が少なければ、ドローダウン性は良好)、成形物の表面荒れについて良好な性能を与える樹脂組成物となる。しかし表2に示すように可塑剤及びホウ酸の未配合物では、衝撃強度、ドローダウン性が不良であり、可塑剤のみではドローダウン性がさらに不良になる。ホウ酸だけでは耐衝撃性がほとんど改良されず、また表面荒れも起り易い。可塑剤やホウ酸の配合量が多すぎると、ドローダウン性の改良が不可能となつたり、成形物の表面荒れが生じたりする。

実施例2

エチレン含有率4.5モル%、ケン化度9.9.5モル%、[カ]が0.092/LのEVOHに、実施例1と同様にしてクリセリンを3重量%、7重量%、13重量%添加したペレットを作成した。その後この可塑剤入りペレットを粉碎機で粉末とした。この粉末に含水四ホウ酸ナトリウム粉末を0.5重

量を混合し、スーパーミキサーでドライブレンドした。この3種類の原料を再び、40℃中押出機にて混練しペレット化した。このペレットを用いて射出成型を行ない Izod 衝撃試験用サンプルを採取し、衝撃強度を測定した。またペレットを用いて実施例1と同様にパイプの成形テストを行なつた。結果を表3に示す。

比較例6

実施例2で使用したEVOH(可塑剤、ホウ酸ナトリウム含有量0%)を使用して実施例2と同様なテストを行なつた。結果を表4に示す。

比較例7

実施例2において可塑剤(グリセリン3、7、13重量%)のみが添加されている場合について、実施例2と同様なテストを行なつた。結果を表4に示す。

比較例8

実施例2においてホウ酸ナトリウム(0.5重量%)のみが添加されている場合について、実施例2と同様なテストを行なつた。結果を表4に示す。

-15-

比較例9

実施例2において可塑剤(グリセリン)が20重量%及び含水四ほう酸ナトリウムが0.50重量%配合された場合について実施例2と同様なテストを行なつた。結果を表4に示す。

比較例10

実施例2において可塑剤(グリセリン)が7重量%及び含水四ほう酸ナトリウムが3.5重量%配合された場合について、実施例2と同様なテストを行なつた。結果を表4に示す。

以下余白

-16-

表 3

例	配合剤 含水四ホウ 酸ナトリウム グリセリン		MI	Izod衝 撃強度 (ノッチ付)	パイプ厚み		表面
	重量%	g/10分			kgcm/cm	mm	
実施例2	3	0.50	4.7	10.3	3.0	2.8	優良
	7	0.50	6.1	18.2	3.0	2.8	#
	13	0.50	9.5	20.6	3.0	2.6	良

表3、表4に示すように配合剤が本組範囲の配合割合内にある時には、表1、表2の場合と同様に耐衝撃性ドローダウン性、成形物の表面荒れについて良好な性能を与える樹脂組成物となる。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 勤

表 4

例	配合剤 含水四ホウ 酸ナトリウム グリセリン		MI	Izod衝 撃強度 (ノッチ付)	パイプ厚み		表面
	重量%	g/10分			kgcm/cm	mm	
比較例6	—	—	5.0	3.0	2.9	1.3	優良
比較例7	3	—	10.5	9.7	2.8	1.1	#
	7	—	13.2	17.3	2.6	0.7	#
	13	—	20.8	21.7	2.3	0.5	良
比較例8	—	0.50	2.0	4.1	3.0	2.8	可
比較例9	20	0.50	39.8	27.0	2.3	0.4	可
比較例10	7	3.50	0.4	7.8	3.0	2.6	不可

-17-

-18-

